

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072859

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

(21)Application number : 10-244459

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1998

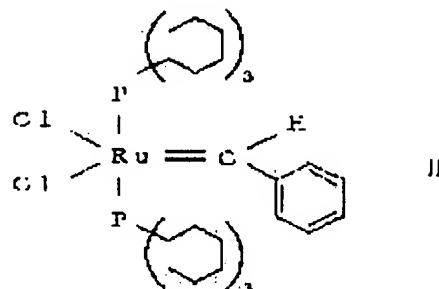
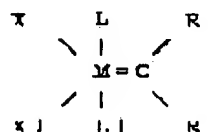
(72)Inventor : YUSA MASAMI
KATO GI SHIGEKI
KIKUCHI NOBURU

(54) PRODUCTION OF CYCLO-OLEFIN POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cyclo-olefin polymer having a desired molecular weight that can reduce the amount of unreacting monomer, can control its molecular weight with a reduced amount of a catalyst by admixing a metathesis polymerization catalyst and a metathesis polymerizable cyclo-olefin to the reaction system and allowing them to react with each other.

SOLUTION: The objective polymer is obtained by introducing (A) a metathesis catalyst, preferably represented by formula I [M is ruthenium or the like; X and X1 are each an anionic ligand; L and L1 are each a neutral electron donor; R and R1 are each H, a (substituted) alkyl or the like] (for example, ruthenium carbene catalyst of formula II), (B) a metathesis polymerizable cyclo-olefin, for example, 2-norbornene or the like and (C) a compound bearing one or more vinyl groups in its molecule (preferably, a styrene derivative such as styrene) into the reaction system and allowing them to react with each other in an organic solvent, for example, toluene or the like, preferably at 0-100° C usually for 1 minute to 24 hours.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-72859
(P2000-72859A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 61/08

識別記号

F I
C 0 8 G 61/08

テマコード^{*}(参考)
4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-244459

(22) 出願日 平成10年8月31日(1998.8.31)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 湯佐 正己

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 加藤木 茂樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シクロオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

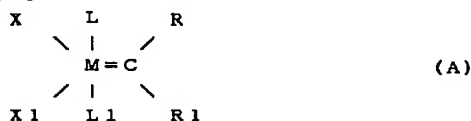
【課題】 所望の分子量が得られ、かつ未反応モノマーの量を低減できるシクロオレフィン系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 2-ノルボルネン、トリフェニルホスフィン、トルエンを窒素ガスをフラスコ内に流しながら攪拌する。2-ノルボルネンが溶解したら、ルテニウムカルベン触媒をトルエンに溶解した溶液をフラスコ内に滴下する。そのまま反応を続け、30分後にスチレンを添加し反応を更に続け、その後ろ過、乾燥し、重合体を得る。

【特許請求の範囲】

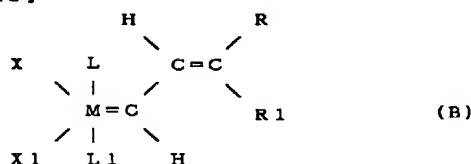
【請求項 1】メタセシス重合触媒、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び分子中にビニル基を、少なくとも 1 個含む化合物を反応系中に含むことを特徴とするシクロオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 2】メタセシス重合触媒が、次の一般式 (A) 【化 1】



(ここで、M はルテニウム又はオスミウム、X 及び X1 はアニオン性配位子、L 及び L1 は中性の電子供与基、R 及び R1 はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。) で表される化合物である請求項 1 記載のシクロオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 3】メタセシス重合触媒が、次の一般式 (B) 【化 2】



(ここで、M はルテニウム又はオスミウム、X 及び X1 はアニオン性配位子、L 及び L1 は中性の電子供与基、R 及び R1 はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。) で表される化合物である請求項 1 記載のシクロオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 4】分子中にビニル基を少なくとも 1 個含む化合物がスチレン誘導体である請求項 1～3 各項記載のシクロオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シクロオレフィン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シクロオレフィン類が複分解（メタセシス）重合触媒系によって開環重合することは知られている。例えば、J. Am. Chem. Soc., 1960, Vol. 82, 2337 には、ノルボルネンが複分解触媒系によって開環重合することが記載されており、Angew. Chem. Int. Edn., 1964, Vol. 3, 723 には、シクロペンテンが複分解触媒系 $[MoCl_5/Al(C_2H_5)_3]$ によって開環重合することが記載されている。また、シクロオレフィン

類を開環重合してポリマーを製造する方法も知られている。例えば、特開昭 50-130900 号公報や特開昭 52-33000 号公報には、タングステンやモリブデン等のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物とから成る複分解触媒系を用いて、開環重合ポリマーを製造する方法が開示されている。

【0003】前記した複分解触媒系では、活性化剤は触媒成分を化学的に励起させ、ノルボルネン型モノマーを開環重合させることが分かっている。さらに、Macromolecules, 2 巻、4707 ページ (1995) には、ルテニウム錯体触媒を用いて種々のノルボルネンモノマーの重合を行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】活性化剤として使用される有機アルミニウム化合物は反応性が高く、モノマー中に水、酸素、不純物等が存在すると直ちにこれらと反応し、その作用（触媒成分を化学的に励起する作用）は失われる。そのため、原料モノマーは蒸留を何度も繰り返す等により高度に精製する必要がある。また、反応を行う前の液は、空気中の酸素の影響を避けるために不活性ガスで満たした容器中に保管して置く（例えば、特開平 2-263613 号公報）等の必要があり、取扱いがやっかいである。

【0005】また、反応液に接する反応容器は水分や酸素が付着しやすく、そのため特に開環重合反応が十分に進行せず、未反応の原料モノマーを発生させる等の問題がある。この問題を解決する方法の一つとして容器内を不活性ガスで置換する方法が考えられるが、装置が大がかりとなることや操作が煩雑になる問題が残る。更に、この方法では反応液が接する反応容器表面に付着する水分や酸素を低減する効果は十分ではない。一方、ルテニウム錯体触媒を使用して重合を行う場合には、ルテニウム錯体触媒が比較的空気、水に安定であることから、通常の取り扱いができるが、反応が速いため、反応制御が困難で、そのため分子量制御が困難な点がある。また、本反応は、重合末端が活性を維持しながら進行するいわゆるリビング重合であることが知られている。そのため、得られたポリマーの分子量は、使用する触媒量で決定され、分子量の上昇を抑えるためには触媒量を増やす必要があり、経済的に好ましくない。

【0006】本発明は、少ない触媒量で所望の分子量が得られ、かつ未反応モノマーの量を低減できるシクロオレフィン系重合体の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のシクロオレフィン系重合体の製造方法は、メタセシス重合触媒、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び分子中にビニル基を少なくとも 1 個含む化合物を反応系中に含むことを特徴とする。

【0008】本発明者らは、メタセシス重合触媒の存在

下にシクロオレフィン系重合体を製造する方法を種々検討した結果、

(1) メタセシス重合触媒

(2) 1種又は2種以上のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物

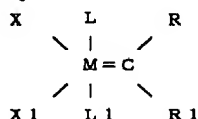
(3) 分子中にビニル基を少なくとも1個含む化合物を反応させることで分子量を制御し、少ない触媒量で、所望の分子量が得られ、かつ未反応モノマーの量を低減できることを見出した。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、用いることのできるメタセシス重合触媒は、

【0010】

【化3】

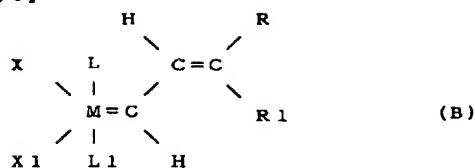


(A)

(ここで、Mはルテニウム又はオスミウム、X及びX1はアニオン性配位子、L及びL1は中性の電子供与基、R及びR1はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。) または、

【0011】

* 【化4】



(B)

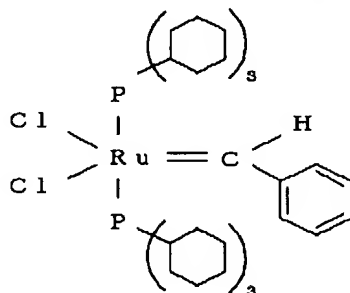
(ここで、Mはルテニウム又はオスミウム、X及びX1はアニオン性配位子、L及びL1は中性の電子供与基、R及びR1はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。) で表される化合物である。

【0012】これら触媒は、従来知られているような触媒成分と活性化剤とを組み合わせた2液系の複分解触媒系とは異なり、空気中の酸素や水分によって容易に触媒活性を失わずにメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物を複分解(メタセシス)反応で開環重合させることができる触媒である。

【0013】このような化合物(触媒)の具体的なものは、例えば、式(1)～(8)に挙げるようなRuカルベン触媒である。

【0014】

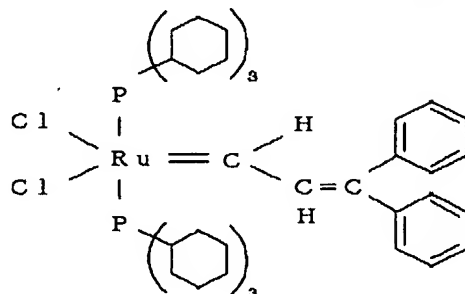
【化5】



(1)

【0015】

【化6】



(2)

【0016】

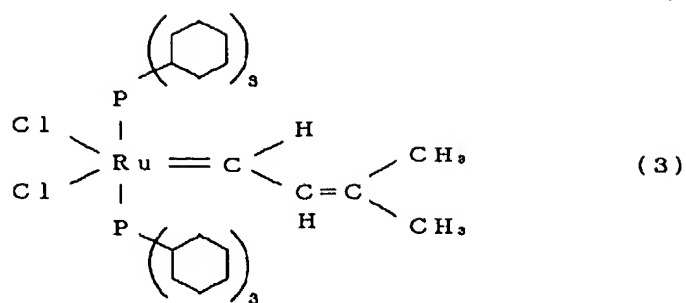
【化7】

(4)

特開 2000-72859

5

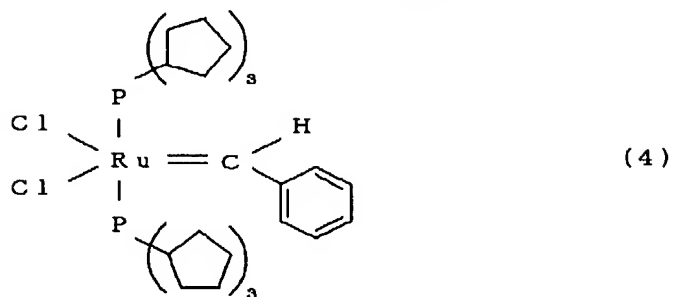
6



(3)

【0017】

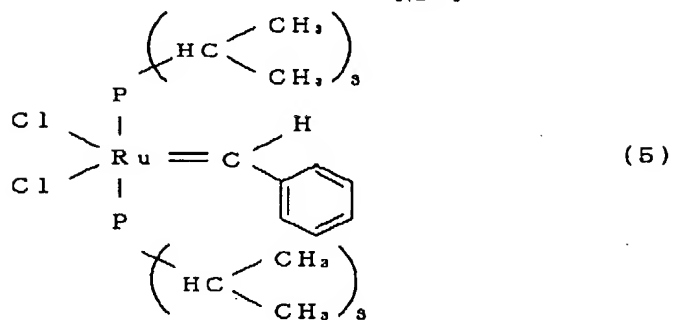
【化8】



(4)

【0018】

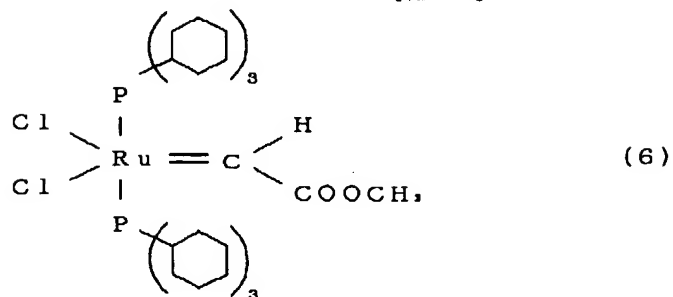
【化9】



(5)

【0019】

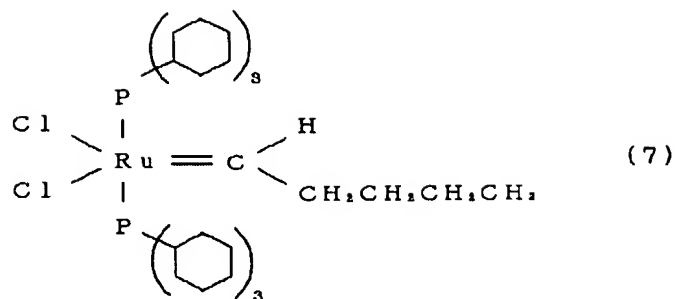
【化10】



(6)

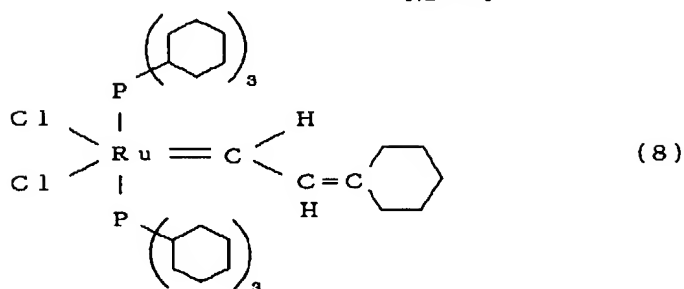
【0020】

【化11】



【0021】

【化12】

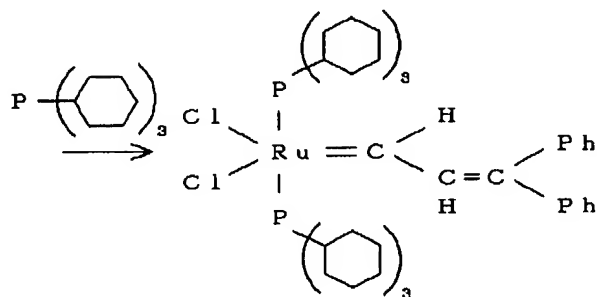
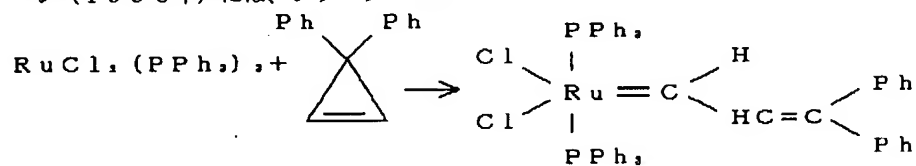


【0022】上記化合物（触媒）の合成法は、すでに知られている。例えば、Journal of American Chemical Society 第118巻、100ページ（1996年）には、シクロプロペ*

*ン誘導体を用いる方法が示されている（スキーム1）。

【0023】

【化13】

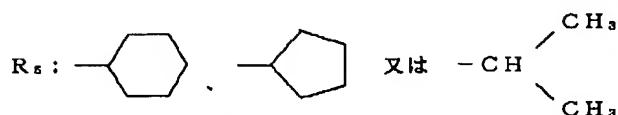
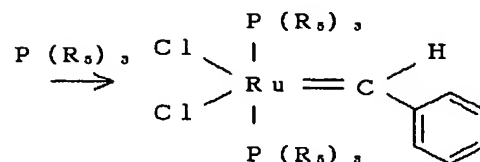
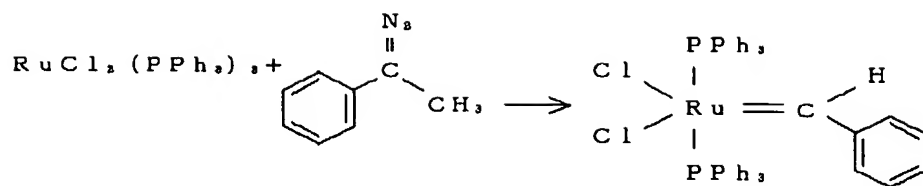


【0024】また、同一文献において、次式で示されるジアゾ化合物を用いる方法も示されている（スキーム2）。

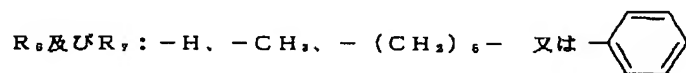
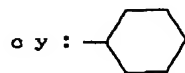
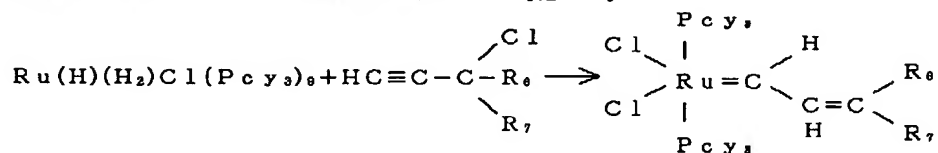
※【0025】

【化14】

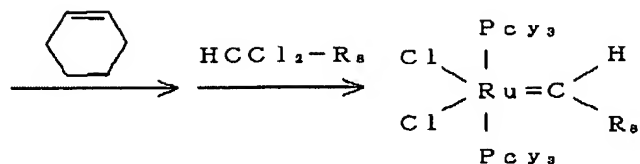
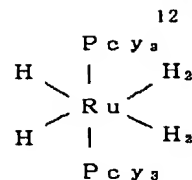
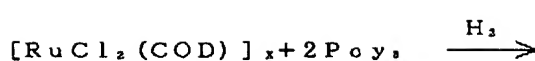
※



【0026】また、Organometallics * 法も示されている(スキーム3)。
 第16巻、18号、3867ページ(1997年)に 20 【0027】
 は、次式で示されるプロパギルクロライドを使用する方* 【化15】



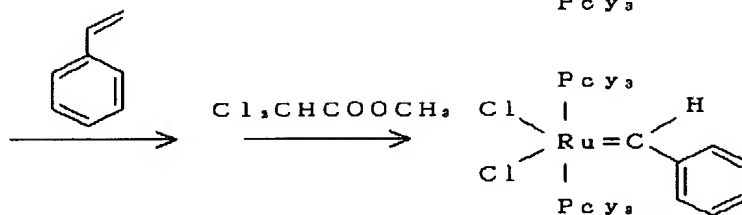
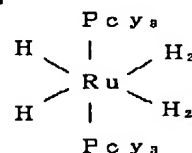
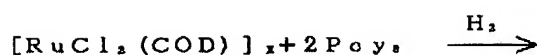
【0028】更に、Organometallics ※△4、化17:スキーム5)。
 第16巻、18号、4001ページ(1997年)によ 【0029】
 れば、次のような方法も示されている(化16:スキ ※ 【化16】



COD : cyclooctadiene

【0030】

【化17】



【0031】以下に、触媒の合成例を示す。

合成例1（スキーム2参照、R5：シクロヘキシル基）
トリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムジクロライド（2.5mmol）のジクロロメタン（20ml）溶液と−50℃に冷却したフェニルジアゾメタン（5.0mmol）のジクロロメタン溶液とを−78℃で反応させる。冷却浴を取り外し5分間反応させた後、反応溶液を約3mlまで濃縮する。ペンタン20mlを加え、沈殿してくる結晶を濾過し、再度ジクロロメタンに溶解する。その後、ペンタンから再結晶して、ビス（トリフェニルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロライドを得る（収率：約90%）。次に、得られたビス（トリフェニルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロライドの0.3mmolをとり、ジクロロメタン（10ml）に溶かし、トリシクロヘキシルホスフィン（0.66mmol）のジクロロメタン（3ml）溶液を加え、室温で30分間攪拌しながら反応させる。不溶物を濾過して除き、溶媒をエバポレートさせ、残った固体をアセトン、メタノールで十分に洗浄する。これを減圧乾燥機中で乾燥し、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロライドを得る（収

率：約90%）（参考文献：Journal of American Chemical Society 第118巻、100ページ（1996年））。

【0032】合成例2（スキーム4参照、R8：フェニル基）

500mlのFisher-Porter bottleにシクロオクタジエンルテニウムジクロライド（21mmol）、トリシクロヘキシルホスフィン（42mmol）、水酸化ナトリウム（7.2g）、酸素を除去したsec-ブタノール250mlを入れ、水素2気圧下で90℃で加熱する。水素の吸収が終了するまで数回加圧を繰り返し、一晚攪拌を続ける。水素の圧力をかけたまま室温まで冷却し、淡黄色の沈殿物を得る。水30mlを加え沈殿物を濾過し、水素気流中で乾燥して、Ru(H)：(H₂)：(Pcy₃)：を得る（収率約80%）。次に、このRu(H)：(H₂)：(Pcy₃)：（1.5mmol）のペンタン溶液にシクロヘキセン（15mmol）を加える。約2分後に黄色い溶液が得られ、約15分後淡黄色結晶が沈殿してくる。更に1時間攪拌し、溶媒他揮発分をエバポレートする。ペンタンを加え、PhCHCl₂（3mmol）を加えて

45分攪拌する。溶媒をエバポレート後、残った結晶を冷却したメタノールで洗浄し、紫色の結晶ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロライドを得る(収率約60%)。(参考文献:Organometallics 第16巻、18号、4001ページ(1997年))

【0033】合成例3(スキーム3参照、R6及びR7:メチル基)

500mlのFisher-Porter bottleにシクロオクタジエンルテニウムジクロライド(21mmol)、トリシクロヘキシルホスフィン(42mmol)、水酸化ナトリウム(7.2g)、酸素を除去したsec-ブタノール250mlを入れ、水素2気圧下で90℃で加熱する。水素の吸収が終了するまで数回加圧を繰り返し、一晚攪拌を続ける。水素の圧力をかけたまま室温まで冷却し、淡黄色の沈殿物を得る。水30mlを加え沈殿物を濾過し、水素気流中で乾燥して、Ru(H): (H₂): (Pcy)₃を得る(収率約80%)。次に、このRu(H): (H₂): (Pcy)₃: (1.5mmol)をジクロロエタン溶液30mlに溶解し、-30℃に冷却する。3-クロロ-3-メチル-1-ブチン(1.5mmol)を加える。溶液は即座に赤紫に変わり、そのまま15分反応させる。冷却浴をはずし、脱ガスしたメタノール(20ml)を加えると紫色の結晶が沈殿する。メタノールで洗浄し、乾燥させて目的の触媒を得る(収率95%)。(参考文献:Organometallics 第16巻、18号、3867ページ(1997年))

【0034】本発明で用いられる原料の、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物としては、メタセシス重合において有用なものであれば何れでも良い。中でも置換又は非置換のノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン等のノルボルネン系モノマーが好適に用いられる。ノルボルネン系モノマーとしては、ノルボルネン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブチルノルボルネン等の二環ノルボルネン、ジシクロペンタジエン(シクロペンタジエンの二量体)、ジヒドロジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン等の三環ノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、ジメチルシクロテトラドデセン等の四環ノルボルネン、トリシクロペンタジエン(シクロペンタジエンの三量体)、テトラシクロペンタジエン(シクロペンタジエンの四量体)等の五環以上のノルボルネンが挙げられる。また、2個以上のノルボルネン基を有する化合物、例えば、ノルボルナジエン、テトラシクロドデカジエン、対称型トリシクロペンタジエン等を多官能架橋剤として用いることもできる。これらのメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物単独でまた複数の混合物として

用いることもできる

【0035】なお、上記メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物と開環共重合し得る(ノルボルネン系以外の)シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン等のシクロオレフィン類を、本発明の目的を損なわない範囲で混合使用することができる。なお、通常の市販されているジシクロペンタジエンは、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、メチルビニルノルボルネン、メチルテトラヒドロインデン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン等を不純物として含んでいることがあり、種々の純度のジシクロペンタジエンが市販されている。本発明に使用するジシクロペンタジエンとしては、得られるポリマーの使用目的によっても異なるが、通常80%以上の純度のものが、好ましくは90%以上の純度のものが使用される。

【0036】また、本発明で用いるメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物には、必要に応じて酸化防止剤を加えることができる。なお、通常の市販されているジシクロペンタジエンには、既に2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-tert-ブチルカテコール等の酸化防止剤が含有されている。使用にあたって、含有している酸化防止剤を除去したり、新たに添加したりすることができる。

【0037】用いられる酸化防止剤としては、酸化防止能があれば特に制限はなく、好ましいものとしてはヒンダードフェノール系の酸化防止剤があり、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン等が挙げられる。酸化防止剤の添加量は、通常10~10,000ppmである。触媒としては前記したようなものがあり、その添加量はDCPD樹脂液に対し0.001~20重量%であるが、経済性および硬化速度の理由から好ましくは0.01~5重量%である。

【0038】本発明で使用する分子中に、ビニル基を少なくとも1個含む化合物としては、スチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、シアノスチレン、メトキ

シスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類等のビニル化合物であり、これらは2種類以上を混合して使用することもできる。前記分子中にビニル基を少なくとも1個含む化合物の使用量としては希望の分子量によって適宜決定されるが、通常ルテニウム錯体触媒に対して、0.5~3000モル%である。本発明で使用するビニル基を有する化合物は、いわゆる連鎖移動剤として作用する。したがって、得られたポリマの分散度は、ビニル基を使用しない場合に比べ大きくなる。

【0039】重合は、有機溶媒中で行われ、有機溶媒としては、モノマー、触媒、重合体が溶解するもので反応に悪影響しないものであれば特に制限はない。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒が使用される。

【0040】反応温度使用溶媒、通常は-50~150℃、好ましくは0~100℃である。また、重合の時間は、触媒の量および重合温度により適宜決めることができるが、通常は1分から24時間である。

【0041】また、本発明では必要に応じてガラス補強材、充填材、改質剤、重合速度調節剤、離型剤、着色剤、光安定剤、難燃剤等をDCPD樹脂液に任意に添加することができる。ガラス補強材としては、ガラス繊維が好ましく用いられ、長繊維、短繊維および粉末状のいかなる形態のものでも良い。ストランドを引きそろえて束状にしたロービング、ロービングを織ったロービングクロス、ガラス長繊維をバインダーでランダムコイル状に接着しマット状に成形したコンティニュアスストランドマット、ガラス長繊維をカットしたチョップドストランド、チョップドストランドをバインダーで接着しマット状に成形したチョップドストランドマット、サーフェイシングマット、綾織り状のマットまたはクロスとストランドを組み合わせた3次元ガラスマット（蝶理（株）製、商品名パラビーム）、ガラス不織布、コンティニュアスストランドやストランドを立体的にバインダーで接着し成形したガラスプリフォーム等を挙げることができる。

【0042】繊維以外の形態のガラス補強材としてはミルドガラス、カットファイバー、マイクロファイバー、マイクロバルーン、鱗片状ガラス粉等を使用することもできる。目的に応じ、適宜、アスペクト比、粒径、形状を選ぶ。

【0043】本発明で用いられるガラス繊維補強材表面処理用シランカップリング剤で処理されていても良い。シランカップリング剤としては、通常式YSiX（Yは

官能基を有し、Siに結合する1価の基、Xは加水分解性を有しSiに結合する1価の基）で表される。上記Y中の官能基としては、例えばビニル、アミノ、エポキシ、クロロ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ、カルバメート、ピリジン、スルホニルアジド、尿素、スチリル、クロロメチル、アンモニウム塩、アルコール等の基がある。Xとしては、例えばクロル、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等がある。

【0044】上記シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル安息香酸、クロロメチルフェネルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノメチルフェネルトリメトキシシラン、γ-クロロフェニルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノトリメトキシシラン、ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）アミン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）エチレンジアミン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジエチルアミノフェニルトリエトキシシラン、1-（ジメチルクロロシリル）-2-（クロロメチルフェニル）エタン、イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、メタクリルオキシエチルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、N-メチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-（N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、1-トリクロロシリル-2-（クロロメチルフェニル）エタン、β-トリクロロシリル-4-エチルピリジン、トリエトキシシリルプロピルエチルカルバメート、N-（トリエトキシシリルプロピル）尿素、1-トリメトキシシリル-2-（アミノメチル）フェニルエタン、1-トリメトキシシリル-2-（クロロメチル）フェニルエタン、2-（トリメトキシシリル）エチルフェニルスルホニルアジド、トリメトキシシリルプロ

ビルアリアルアミン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、アミノエチルメチルフェネチルトリメトキシシラン、6-トリエトキシシリル-2-ノルボルネンおよびその誘導体等が挙げられ、これらを混合して使用することも可能である。

【0045】前記シランカップリング剤には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアナートエスエル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、シロキサンポリイミド、ポリエーテルポリイミド、ポリエステルポリイミド等の樹脂を含んでもよい。また、これらの樹脂を使用する場合、必要に応じて硬化剤、硬化促進剤、触媒等を使用してもよい。

【0046】ガラス繊維の表面を処理する際に用いられる処理液としては、前記したシランカップリング剤自体が液状の場合は、これをそのまま用いることもできるが、通常は水または有機溶剤の溶液として用いることが好ましい。

【0047】有機溶剤としては、シランカップリング剤およびその他の成分を溶解できるものであれば特に制限するものではない。メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコールのほか、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等が使用され、水を含めこれらは2種類以上を混合して使用してもよい。

【0048】処理液中のシランカップリング剤濃度としては、0.001~10重量%で、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%よりも少ないと樹脂とガラス繊維界面の接着力向上の効果が少なく、10重量%より多いと経済的に好ましくない。処理の温度および時間は特に制限するものではないが、通常は0~100℃、0.5~10分で、好ましくは20~50℃、5秒~3分である。

【0049】充填材としては、例えば、珪砂、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレイ等の無機系充填材、木粉、ポリエステルやポリスチレンビーズ等の有機系充填材が挙げられる。その使用量は、重合物の物性、樹脂液の粘度等により、適宜決めることができる。

【0050】改質剤としては、例えば、エラストマー、天然ゴム、ブタジエン系ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアナートエスエル樹

脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、シロキサンポリイミド、ポリエーテルポリイミド、ポリエステルポリイミド等が挙げられる。その使用量は目的とする樹脂硬化物の物性にもよるが、通常樹脂100重量部に対し1~50重量部の範囲で用いることができる。

【0051】重合速度調節剤としては、例えばトリフェニルフォスフィンが挙げられる。離型剤としては例えば、ステアリン酸亜鉛、シリコンオイル、フッ素オイル等が挙げられ、通常樹脂100部に対し0.01~5部添加することができる。着色剤としては、二酸化チタン、コバルトブルー、カドミウムエロー等の無機顔料、カーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニン、キナクドリン等の有機系顔料が挙げられる。

【0052】耐候性付与剤としては、紫外線吸収剤と光安定剤が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えばフェニルサリシレート、パラ-tert-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤が挙げられる。これらは単独または2種類以上併用しても良い。

【0053】また、耐候性を高めるため、上記紫外線吸収剤と共にビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物等のヒンダードアミン系光安定剤を添加してもよい。

【0054】難燃剤としては、ヘキサブROMベンゼン、テトラブROMビスフェノールA、デカブROMジフェニルオキサイド、トリブROMフェノール、ジブROMフェニルグリシジルエーテル、パークロロペンタシクロデカン、ヘット酸誘導体等のハロゲン系化合物が単独または2種類以上併用される。また、リン酸トリス(ジクロロプロピル)、リン酸トリス(ジブROMプロピル)等のリン酸化合物、ホウ酸化合物等も併用できる。さらに、助難燃剤としては三酸化アンチモン、酸化鉄、水素化アルミ等が挙げられ、これらを難燃剤と併用することより難燃効果が高められる。通常、ハロゲン系難燃剤は、樹脂100

部に対し1～50部で三酸化アンチモン等の助燃剤は1～15部の範囲で用いられる。また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の水和物も、難燃を目的とした充填剤として併用することができる。これらの添加量は、樹脂100部に対し10～300部の範囲で用いることが好ましい。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお本発明は、この実施例には限定されない。

実施例1

100mlの四つ口フラスコに、2-ノルボルネン2.5g(26.5ミリモル)、トリフェニルホスフィン0.0247g(0.092ミリモル)、トルエン10gを入れ、窒素ガスをフラスコ内に流しながら攪拌する。2-ノルボルネンが溶解したら、ルテニウムカルベン触媒0.038g(0.046ミリモル)をトルエン3.5gに溶解した溶液をフラスコ内に滴下する。そのまま反応を続け、30分後にスチレン0.024g(0.23ミリモル)を添加し、反応を更に続けた。所定時間ごとに反応液中からサンプリングしヘキサンに投入しポリマを沈殿させた。その後ろ過、乾燥し、重合体を得た。

【0056】実施例2

100mlの四つ口フラスコに、2-ノルボルネン2.5g(26.5ミリモル)、トリフェニルホスフィン0.0247g(0.092ミリモル)、トルエン10gを入れ、窒素ガスをフラスコ内に流しながら攪拌する。2-ノルボルネンが溶解したら、ルテニウムカルベン触媒0.072g(0.088ミリモル)をアセトン3.5gに溶解した溶液をフラスコ内に滴下する。そのまま反応を続け、30分後にスチレン0.018g(0.176ミリモル)を添加し、反応を更に続けた。所定時間ごとに反応液中からサンプリングしヘキサンに投入しポリマを沈殿させた。その後ろ過、乾燥し、重合体を得た。

【0057】実施例3

100mlの四つ口フラスコに、exo-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物5g(0.015モル)、アセトン10gを入れ、窒素ガスをフラスコ内に流しながら攪拌する。exo-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物が溶解したら、ルテニウムカルベン触媒0.038g(0.046ミリモル)をアセトン3.5gに溶解した溶液をフラスコ内に滴下する。そのまま反応を続け、30分後にスチレン0.005g *

(0.046ミリモル)を添加し、反応を更に続けた。所定時間ごとに反応液中からサンプリングしヘキサンに投入しポリマを沈殿させた。その後ろ過、乾燥し、重合体を得た。

【0058】実施例4

100mlの四つ口フラスコに、2-ノルボルネン2.5g(26.5ミリモル)、トリフェニルホスフィン0.0247g(0.092ミリモル)、スチレン0.024g(0.23ミリモル)、トルエン10gを入れ、窒素ガスをフラスコ内に流しながら攪拌する。2-ノルボルネンが溶解したら、ルテニウムカルベン触媒0.038g(0.046ミリモル)をトルエン3.5gに溶解した溶液をフラスコ内に滴下する。所定時間ごとに反応液中からサンプリングしヘキサンに投入しポリマを沈殿させた。その後ろ過、乾燥し、重合体を得た。

【0059】比較例1

100mlの四つ口フラスコに、2-ノルボルネン2.5g(26.5ミリモル)、トリフェニルホスフィン0.0247g(0.092ミリモル)、トルエン10gを入れ、窒素ガスをフラスコ内に流しながら攪拌する。2-ノルボルネンが溶解したら、ルテニウムカルベン触媒0.072g(0.088ミリモル)をトルエン3.5gに溶解した溶液をフラスコ内に滴下する。所定時間ごとに反応液中からサンプリングしヘキサンに投入しポリマを沈殿させた。その後ろ過、乾燥し、重合体を得た。

【0060】実施例1～4及び比較例1で得られた重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した。図1にサンプリング時間に対して測定した数平均分子量の結果を示す。

GPC測定装置

ポンプ 日立製作所製 L-6000
検出器 日立製作所製 L-3000
デガッサ ガスクロ工業 MODEL-546

GPC測定条件

カラム 日立化成製 Gel pack A-150
溶媒 テトラヒドロフラン
流量 1ml/分
カラム温度 40℃

【0061】次表に、ポリマの分散度(重量平均分子量/数平均分子量)及びポリマ収率を示す。

【0062】

【表1】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
分散度	1.7	1.8	1.5	1.7	1.1
収率 (%)	96	98	95	98	95

【0063】実施例 1～4 で示すように、ビニル化合物を使用した系では、高収率でポリマが得られ、分子量が制御可能であることが分かる。また、分散度が大きくなっていることから、ビニル化合物は連鎖移動剤として作用している。

【0064】

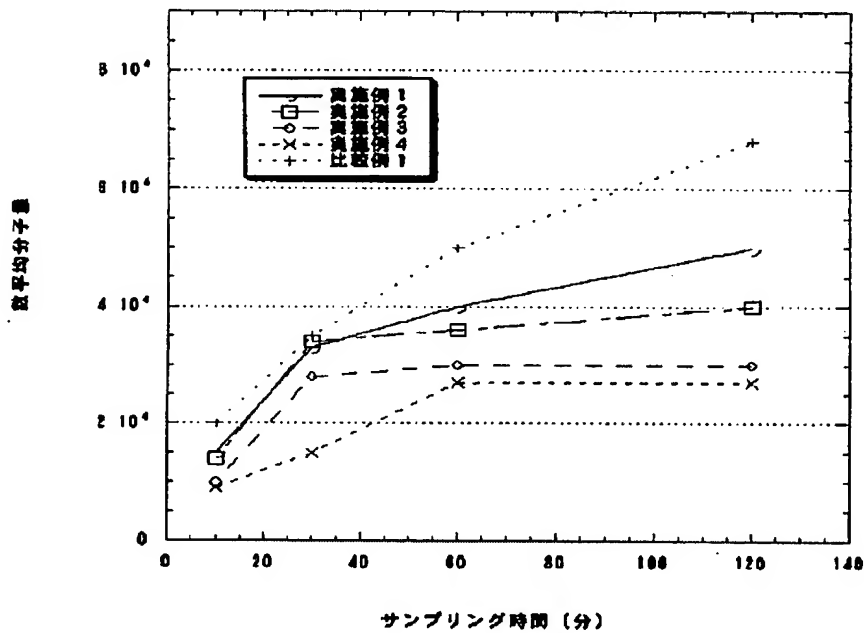
【発明の効果】本発明では、メタセシス重合性シクロオ*

*レフィン系化合物の分子量を制御し、少ない触媒量で所望の分子量が得られ、かつ未反応モノマーの量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1～4 及び比較例 1 で得られた重合体の数平均分子量の測定結果を示すグラフ。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 菊地 宣

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

※ Fターム(参考) 4J032 CA22 CA23 CA24 CA27 CA34

CA35 CA36 CA38 CA43 CA45

CA46 CA68 CB01 CB03 CD02

CE03 CE16 CE17 CE18 CE22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.